



⑭ Aktenzeichen: 196 13 274.6
⑮ Anmeldetag: 3. 4. 98
⑯ Offenlegungstag: 9. 10. 97

⑰ Anmelder:

Daimler-Benz Aktiengesellschaft, 70567 Stuttgart,
DE; Daimler-Benz Aerospace Aktiengesellschaft,
81663 München, DE

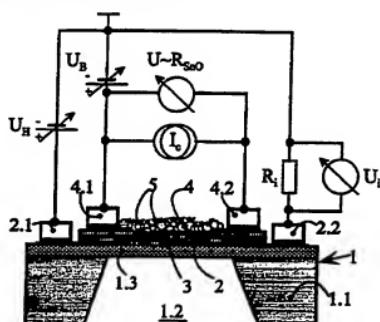
⑱ Erfinder:

Müller, Gerhard, 85587 Grafing, DE; Hellmich,
Wolfgang, 81379 München, DE; Krötz, Gerhard, Dr.,
81547 München, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑲ Verfahren und Vorrichtung zur Bestimmung spezifischer Gas- oder Ionenkonzentrationen

⑳ Zur Bestimmung mindestens einer spezifischen Gas- oder Ionenkonzentration in einem Gemisch aus n Komponenten mittels eines oder mehrerer gleicher Gas- oder Ionendetektoren, welche eine gas- oder ionenempfindliche Schicht aufweisen, deren mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften durch Absorption oder Adsorption von Gas oder Ionen veränderbar sind und gemessen werden, wird die gas- oder ionenempfindliche Schicht während der Messung zur Erzeugung von mindestens n Meßwerten mindestens n unterschiedlichen elektrischen Feldern ausgesetzt, wobei n ≥ 1 ist.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Bestimmung mindestens einer spezifischen Gas- oder Ionenkonzentration in einem Gemisch aus n Komponenten mittels eines oder mehrerer gleichartiger Gas- oder Ionendetektoren, welche eine gas- oder ionenempfindliche Schicht aufweisen, deren mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften durch Absorption oder Adsorption von Gas oder Ionen veränderbar sind und gemessen werden sowie Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens.

Zur Analyse von Gas- oder Ionengemischen werden unterschiedliche Sensoren verwendet, deren wesentlicher Bestandteil eine gas- oder ionenempfindliche Schicht ist, deren mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften sich bei der Absorption oder Adsorption von Gas oder Ionen ändert. Je nach Art der Eigenschaftsänderung erfolgt dann deren Erfassung und Umsetzung in einen elektrischen Meßwert.

So sind massenempfindliche Sensoren bekannt, bei denen auf einem Schwingquarz eine oder mehrere Polymerschichten aufgebracht sind, die unterschiedliche Moleküle verschieden stark adsorbieren. Durch die Adsorption wird die Resonanzfrequenz des Schwingquarzes verändert, die als Meßsignal dient (W. Göpel, J. Hesse, J.N. Zemel (Sensors-Chemical and Biochemical Sensors Part I, VCH, Weinheim (1991)). Hierbei wird zwischen zwei verschiedenen Schwingungsformen unterschieden: Bei den sog. Surface-Acoustic-Wave-Sensoren (SAWs) wird nur eine dünne Oberflächenschicht in Schwingungen versetzt, wohingegen bei den sog. Bulk-Acoustic-Wave-Sensoren (BAWs) der gesamte Querschnitt des piezoelektrischen Substrates schwingt. Durch geeignete Wahl der gas- oder ionenempfindlichen Polymerschichten kann man besonders organische Substanzen selektiv nachweisen. BAWs können nicht nur in gasförmigen Medien eingesetzt werden, sondern auch in Flüssigkeiten, insbesondere in Wasser.

Bei den sog. LeitfähigkeitsSENSOREN wird die elektrische Leitfähigkeit einer gas- oder ionenempfindlichen Schicht, die von der umgebenden Atmosphäre abhängt, gemessen. Diese Sensoren, die z. B. von den japanischen Firmen Figaro oder Cosmos hergestellt werden, benutzen als gas- oder ionenempfindliche Schicht vor allem Metalloxide, insbesondere Zinnoxid (SnO_2). Diese Sensoren müssen bei erhöhten Temperaturen (200–400°C) betrieben werden, damit die Reaktionszeiten akzeptabel bleiben. Bei diesen Temperaturen kommen Oberflächenreaktionen zum Tragen, so daß polykristallines Halbleitermaterial wegen seines hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses empfindlicher als kristallines Halbleitermaterial ist. Derartige Sensoren können mit den Methoden der Mikromechanik miniaturisiert und in eine elektrische Schaltung auf einem Siliziumchip integriert werden. Der Mechanismus, der für die Leitfähigkeitsänderung verantwortlich ist, hängt von der Sensor-temperatur ab. Bei niedrigen Temperaturen (um 100 K) können Moleküle an der Sensoroberfläche nur physisorbiert werden, wenn die Reaktion reversibel ablaufen soll. Bei mittleren Temperaturen (300–500°C) können die Moleküle chemisorbiert werden. Durch die Anlagerung von Molekülen werden die Raumladungszenen zwischen den Kristallen beeinflußt und damit die Leitfähigkeit. Brennbare Gase können aus oberflächennahen Gitterebenen Sauerstoff aus dem Sensormaterial, also z. B. aus SnO_2 herauslösen. Damit wird das Defektelektrogleichgewicht verändert, da jede Sauerstoffleerstelle

zweifach positiv geladen ist und damit wird die Ladungsträgerkonzentration erhöht. Aufgrund der höheren Defektdichte werden die Raumladungszenen zwischen den Kristallen schmäler. Die schmaleren Raumladungszenen und die erhöhte Ladungsträgerdichte führen zu einer erhöhten Leitfähigkeit. Im Gegensatz zu brennbaren, also reduzierenden Gasen, führen oxidierende Gase wie z. B. NO_2 oder NH_3 über den gleichen Mechanismus zu einer Erniedrigung der Leitfähigkeit.

10 Bei hohen Temperaturen (über 600°C) steht bei Metalloxiden der Sauerstoff im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffpartialdruck in der Umgebung. Das Sensorsignal entspricht dann demjenigen einer Lamasonde. Derartige Sensoren auf der Basis von Ga_2O_3 werden von Siemens-Matsushita-Components hergestellt.

Durch Zugabe von Katalysatoren, z. B. Platin oder Aluminium, zum gassempfindlichen Metalloxid kann dessen Empfindlichkeit auf bestimmte Gase oder Ionen beeinflußt werden, so daß aus den Sensorsignalen verschiedener Gassensoren mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten für verschiedene Gase auf die Konzentration der jeweiligen Gase geschlossen werden kann.

Als Sensor für einen Gas- oder Ionendetektor sind auch Feldeflektotransistoren bekannt, bei denen entweder das Gate freigelegt und mit einem ionenempfindlichen Material beschichtet ist (sog. Ion-Sensitive-FET, ISFET) oder bei denen ein sog. Suspended Gate (SGFET) verwendet wird, bei welchem zwischen dem Kanal und der eigentlichen Gateelektrode ein Spalt vorhanden ist, in dem sich das zu analysierende Material befindet. Sowohl der Kanal als auch die Gateelektrode kann bei SGFET in sinnvollerweise unterschiedlichen gassensensitiven Schichten überzogen werden. Durch die Adsorption von Molekülen wird die Austrittsarbeit der Materialien und damit die effektive Gatespannung sowie die Leitfähigkeit des Kanals verändert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zu Bestimmung mindestens einer spezifischen Gas- oder Ionenkonzentration aus einem Gas- oder Ionengemisch anzugeben, welches entweder mittels eines oder zumindest mehrerer gleicher Gas- oder Ionendetektoren durchführbar ist, so daß der vorrichtungsähnige Aufwand vermindert werden kann. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Patentanspruch 1 und dessen Durchführung durch einen Gas- oder Ionendetektor nach Patentanspruch 4 gelöst.

Die Erfindung geht von der Forderung aus, daß zur Konzentrationsbestimmung aus einem Gemisch von n Komponenten unterschiedlicher Gase oder Ionen zu mindest ebenfalls n voneinander unabhängige Meßwerte erforderlich sind. Diese Forderung wurde bisher dadurch erfüllt, daß man eine entsprechend große Anzahl von Detektoren mit jeweils unterschiedlichen auf spezifische Gase oder Ionen empfindlichen Schichten verwendet hat. Bei dem erfundungsgemäßigen Verfahren bzw. der dazu verwendeten Vorrichtung wird das Erkenntnis ausgenutzt, daß die Empfindlichkeit der gas- oder ionenempfindlichen Schicht durch ein auf diese wirkendes elektrisches Feld beeinflußbar ist (L.I. Popova et al., Sensors and Actuators, 18–19, (1994), S. 543–545). So wurde die Wirksamkeit der Erfindung an SnO_2 -Schichten unter Gasatmosphäre nachgewiesen. Der eigentliche Gasnachweis erfolgte dabei über die oben beschriebene Leitfähigkeitsmessung an derartigen SnO_2 -Schichten. Die Erfindung läßt sich jedoch ohne weiteres auch auf Detektoren, die in Flüssigkeiten arbeiten und dort insbesondere für den Nachweis von Ionen dienen, anwenden. Ein wesentlicher Punkt ist dabei die Erzeugung

eines definiert veränderbaren elektrischen Feldes auf die gas- oder ionenempfindliche Schicht. Ein derartiges Feld kann grundsätzlich durch verschiedene, an sich bekannte Methoden erzeugt werden, z. B. durch zwei voneinander isolierte Elektroden, an die eine Spannung angelegt ist oder durch Verformung von piezoelektrischem Material oder, bei elektrisch leitfähigen gas- oder ionenempfindlichen Schichten, durch ein äußeres, sich zeitlich änderndes magnetisches Feld. Es konnte in Versuchen gezeigt werden, daß sich die Empfindlichkeit auf spezifische Gase oder Ionen der verwendeten SnO_2 -Schicht durch Anlegen eines elektrischen Feldes bis zu mehreren Faktoren steigern läßt, wobei noch die Art des jeweils verwendeten Katalysators von Bedeutung ist. Insbesondere mit Aluminium als Katalysator konnten Empfindlichkeitssteigerungen bis zu einem Faktor 10 gegenüber Stickstoffdioxid (NO_2) nachgewiesen werden. Da die Empfindlichkeitssteigerungen ebenfalls stark gasabhängig sind, läßt sich also bei geeigneter Wahl der gas- oder ionenempfindlichen Schicht durch n unterschiedliche elektrische Felder auf die jeweilige Konzentration von n Komponenten eines Gemisches schließen, wenn vorher Eichwerte für dieses Gemisch vorliegen.

Es somit möglich, nur mit einem einzigen Gas- oder Ionendetektor ein Gas- oder Ionengemisch durch sukzessive Veränderung der Empfindlichkeit mittels des elektrischen Feldes und jeweiliger Erfassung der Meßwerte zu analysieren. Zeitlich kürzer könnte die Analyse gestaltet werden, wenn mehrere gleiche Sensoren mit jeweils unterschiedlichem elektrischen Feld betrieben werden.

Wenn die gas- oder ionenempfindliche Schicht vor jeder Messung einem Zyklus eines sich definiert ändernden elektrischen Feldes ausgesetzt wird, so läßt sich die sog. Querempfindlichkeit des Detektors auf unterschiedliche Gase oder Ionen deutlich reduzieren, was bisher nur durch zeitraubende Temperaturzyklen erreicht werden konnte.

Die Erfundene wird im folgenden anhand der Ausführungsbeispiele näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 Einen Leitfähigkeitsensor mit zusätzlichem elektrischem Feld,

Fig. 2 einen Suspended Gate Feldeffekttransistor mit gassensitiver Schicht im elektrischen Feld des Gates,

Fig. 3 die relative Widerstandsänderung einer Zinnoxidschicht mit Aluminium als Katalysator unter dem Einfluß verschiedener Gase bei verschiedenen elektrischen Feldern und

Fig. 4 eine Vergleichsmessung gemäß Fig. 3 unter dem Einfluß verschiedener, periodischer Wechselfelder.

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Ausführungsbeispiel eines Gasdetektors kommt ein beheizbarer Leitfähigkeitsensor 1 zur Anwendung, bei dem auf einem Siliziumsubstrat 1.1 eine mikromechanisch erzeugte Ausspannung 1.2 durch eine in Dünnschichttechnik hergestellte Membran 1.3 aus Siliziumnitrit abgedeckt ist. Auf dieser Membran 1.3 ist im Bereich der Ausspannung 1.2 ein Heizeleiter 2 aus Platin aufgebracht, an dessen Kontakten 2.1 und 2.2 eine regelbare Heizspannung U_H anliegt. Die jeweilige Heizleistung wird durch Messung des Spannungsabfalls U über einen Meßwiderstand R_1 in der Heizleitung ermittelt. Der Heizeleiter 2 ist durch eine ebenfalls in Dünnschichttechnik aufgebrachte Isolationschicht 3 aus SiO_2 abgedeckt. Auf dieser Isolationschicht 3 befindet sich die gassensitive Schicht 4 aus Zinnoxid (SnO_2), welches mit einem Katalysator 5, z. B. Aluminium oder Gold versehen ist. Die elektrisch leitende

zinnoxidschicht 4 ist mit zwei seitlich gegenüberliegend angebrachten Kontakten 4.1 und 4.2 versehen, an denen eine Konstantstromquelle I_c anliegt. Der über die Kontakte 4.1 und 4.2 gemessene Spannungsabfall U ist proportional dem Widerstand R_{SnO_2} der Zinnoxidschicht.

Um nun auf die Zinnoxidschicht 4 ein elektrisches Feld einwirken zu lassen, genügt es, zwischen dem Heizeleiter 2 und der davon isolierten Zinnoxidschicht ein Potentialunterschied mittels einer Spannungsquelle U_B 10 zu erzeugen. Sollte die gassensitive Schicht 4 nur schlecht leitend sein, ist es vorteilhafter, diese mit einer zusätzlich isoliert aufgebrachten gasdurchlässigen Elektrode zu versehen, an welcher dann ein Potentialunterschied gegenüber dem Heizeleiter 2 erzeugt wird. Über 15 die regelbare Spannung U_B kann nun die in der gassensitiven Schicht 4 wirkende elektrische Feldstärke eingestellt werden.

Die Absorption oder Adsorption von Gasen in der gassensitiven Schicht 4 bewirkt eine Änderung deren 20 elektrischer Leitfähigkeit, wobei diese abhängig von der Konzentration des jeweiligen Gases der umgebenden Atmosphäre ist.

In ähnlicher Weise lassen sich auch bei den übrigen, eingangs beschriebenen Gas- oder Ionendetektoren 25 durch Anbringen von zusätzlichen Elektroden, an welche eine Spannung U_p angelegt wird, elektrische Felder erzeugen, welche auf die jeweilige gassensitive Schicht wirken.

Etwa komplizierter als in den vorgenannten Fällen 30 ist die Erzeugung eines elektrischen Feldes bei Verwendung von Feldeffekttransistoren (FET), da dort gerade elektrische Felder das Meßsignal beeinflussen. Würde also eine auf oder in dem Gate angebrachte gassensitive Schicht einem zusätzlichen Feld ausgesetzt, so würde 35 dieses Feld auch den Kanalwiderstand beeinflussen und damit die eigentliche Messung stören. Für diese Fälle ist es vorteilhaft, wenn gemäß Fig. 2 das auf die gassensitive Schicht wirkende Feld durch die Gatespannung erzeugt wird und diese zwischen mehreren, möglichst unterschiedlichen, jedoch noch im Arbeitsbereich des FET 40 liegenden Werten umschaltbar ist.

Hierbei wird ein n-Kanal FET mit einem suspendierten Gate SG in einer aus den Widerständen R_1 , R_2 und R_3 aufgebauten Brückenschaltung mit der Betriebsspannung U_B versorgt. Die Brückenspannung wird über den 45 Operationsverstärker OP verstärkt und auf das Gate SG des n-Kanals FET (n-FET) zurückgekoppelt, so daß der Strom durch den Kanal und damit auch der Kanalwiderstand R_K auf einen konstanten Wert geregelt wird. Die Widerstände R_4 und R_5 legen die Verstärkung des 50 Operationsverstärkers OP fest. Der Kondensator C reduziert die Verstärkung des Operationsverstärkers bei hohen Frequenzen und verhindert so Oszillationen der Regelkreise. Bei konstantem Kanalwiderstand dient die Gatespannung als Meßsignal U_A . Ihre Änderung ist 55 gleich der Änderung der über die Fläche gemittelten Austrittsarbeitsänderung der gassensitiven Schicht S auf dem Suspended Gate SG. Zur Einstellung unterschiedlicher Arbeitsbereiche und damit unterschiedlicher Gatespannungen ist der Widerstand R_1 entsprechend der Anzahl n der zu detektierenden Gaskomponenten veränderbar. Somit kann vor jeder Messung über die Gatespannung das auf die gassensive Schicht S wirkende elektrische Feld neu eingestellt werden. Weiterhin läßt sich darüber auch ein periodisches Feld 60 in der gassensitiven Schicht erzeugen, welche vor jeder Messung auf diese einwirken und damit deren Empfindlichkeit steigern bzw. deren Querempfindlichkeit redu-

zieren kann.

In Fig. 3 ist das Ergebnis einer Messung mittels eines Detektors gemäß Fig. 1 für unterschiedliche Gase mit unterschiedlichen Konzentrationen in der umgebenden Atmosphäre dargestellt. Hierbei ist das Verhältnis des Widerstandes der gassensitiven Schicht bei dem jeweiligen Testgas bezogen auf den Widerstand bei einer Standardatmosphäre aufgetragen bei unterschiedlichen, auf die gassensitive Schicht wirkenden Feldern (Vorspannungen). Der erste Balken in jedem Meßzyklus bezieht sich dabei auf eine Standardatmosphäre mit 100 ppm CO₂, der zweite Balken mit 10 ppm NO, der dritte Balken mit 80% H₂O, der vierte Balken mit 5000 ppm CH₄ und der letzte Balken mit 10 ppm NO₂. Der erste Meßzyklus fand bei einer Vorspannung von -7 Volt, der zweite bei 0 Volt und der dritte bei +10 Volt statt. Als gassensitive Schicht wurde Zinnoxid mit einem Aluminiumkatalysator verwendet. Wie man sieht, reagiert der Sensor bei einer Änderung der Vorspannung von 0 auf 10 Volt sehr empfindlich bei NO, NO₂ sowie bei Wasserdampf. Ein spürbarer Einfluß ist auch bei CO feststellbar. Dieser Sensor wäre demnach zur Konzentrationsbestimmung eines Gasgemisches aus den letztgenannten Gasen besonders geeignet.

Bei anderen Katalysatoren in der Zinnoxidschicht ändert sich der Einfluß der Vorspannung bei den jeweiligen Testgasen. Ebenso ändert sich das Empfindlichkeitsverhalten bei unterschiedlichen gassensitiven Schichten. Demzufolge läßt sich ein Gas- oder Ionendetektor zur Bestimmung von n Komponenten eines Gasgemisches durch n gleichartige, mit unterschiedlichen Vorspannungen betriebenen und auf einem Array angeordneten Sensoren realisieren, falls diese bei den interessierenden Komponenten eine ausreichend große Empfindlichkeitsänderung zeigen. Sollte dies nur für eine Gruppe von Gasen der Fall sein, so könnten die Sensoren ebenfalls in zwei oder mehrere weitere Gruppen von jeweils innerhalb der Gruppe gleichen, jedoch von Gruppe zu Gruppe unterschiedlichen gassensitiven Schichten aufgeteilt sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bestimmung mindestens einer spezifischen Gas- oder Ionenkonzentration in einem Gemisch aus n Komponenten mittels eines oder mehrerer gleicher Gas- oder Ionendetektoren, welche eine gas- oder ionenempfindliche Schicht aufweisen, deren mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften durch Absorption oder Adsorption von Gas oder Ionen veränderbar sind und gemessen werden, dadurch gekennzeichnet, daß die gas- oder ionenempfindliche Schicht bzw. Schichten während der Messung zur Erzeugung von mindestens n Meßwerten mindestens n unterschiedlichen elektrischen Feldern ausgesetzt wird bzw. werden, wobei n ≥ 1 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Feld vor einer Messung zur Verminderung von Querempfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Gasen oder Ionen periodisch verändert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Periode des elektrischen Feldes auf die Zeit der maximalen Veränderung einer mechanischen, optischen oder elektrischen Eigenschaft der gas- oder ionenempfindlichen Schicht unter dem Einfluß eines Gases oder Ionen abge-

stimmt ist.

4. Gas- oder Ionendetektor mit einer gas- oder ionenempfindlichen Schicht, deren mechanische, optische oder elektrische Eigenschaften durch Absorption oder Adsorption von Gas oder Ionen veränderbar und meßbar sind, dadurch gekennzeichnet, daß die gas- oder ionenempfindliche Schicht zur Beeinflussung ihrer Empfindlichkeit in einem hierzu einstellbaren elektrischen Feld angeordnet ist.

5. Gas- oder Ionendetektor nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die gas- oder ionenempfindliche Schicht zwischen zwei Feldelektroden angeordnet ist, an welchen eine einstellbare elektrische Spannung anliegt.

6. Gas- oder Ionendetektor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gas- oder ionenempfindliche Schicht zur Erzeugung eines elektrischen Feldes innerhalb dieser Schicht mit piezoelektrischem Material versetzt oder mit einer piezoelektrischen Schicht versehen ist und, daß Mittel zu einer mechanischen Deformation der Schicht vorgesehen sind.

7. Gas- oder Ionendetektor nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gas- oder ionenempfindliche Schicht elektrisch leitend und in einem magnetischen Wechselfeld angeordnet ist.

8. Gas- oder Ionendetektor nach einem der Ansprüche 4 bis 7 dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor mindestens einen Surface-Acoustic-Wave (SAW)- oder Bulk-Acoustic-Wave (BAW)-Sensor mit einem piezoelektrischen Substrat und einer darauf angeordneten gas- oder ionenempfindlichen Schicht aufweist.

9. Gas- oder Ionendetektor nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor mindestens einen Leitfähigkeitsensor (1) mit einer elektrisch leitfähigen, gas- oder ionenempfindlichen Schicht (4) und mindestens einem elektrischen Heizleiter (2) aufweist, wobei mindestens ein elektrischer Heizleiter (2) als Elektrode für ein auf die gas- oder ionenempfindliche Schicht (4) wirkendes, von der Leitfähigkeitsmessung unabhängiges elektrisches Feld ausgebildet ist.

10. Gas- oder Ionendetektor nach einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Detektor mindestens einen Feldeffekttransistor (FET) mit einer gas- oder ionenempfindlichen Beschichtung (S) des Gates (SC) aufweist, wobei die Gatespannung (U_G) auf die Beschichtung wirkendes elektrisches Feld erzeugt und zwischen mindestens zwei möglichst unterschiedlichen, im Arbeitsbereich des Feldeffekttransistors (FET) liegenden Werten umschaltbar ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

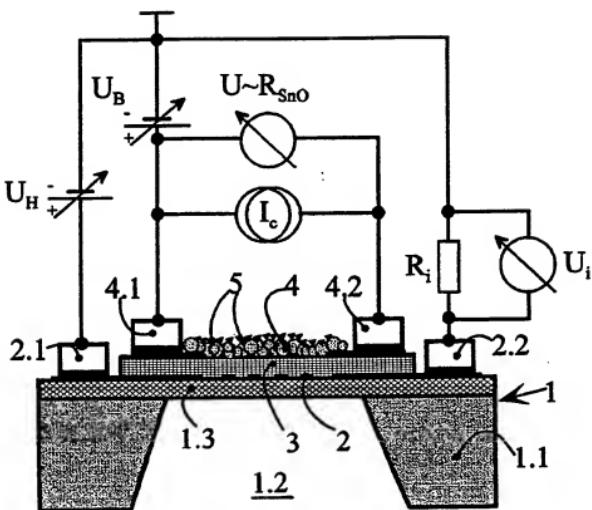


Fig. 1

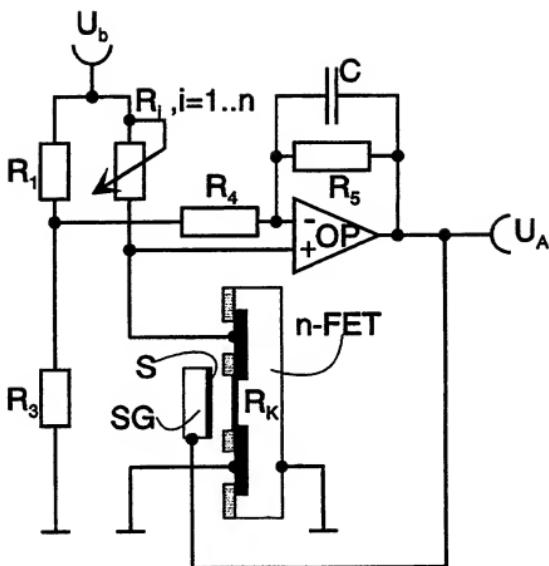
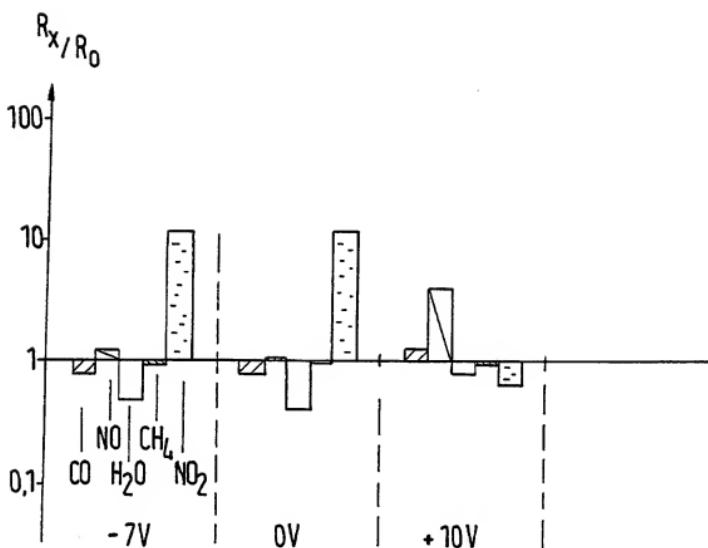


Fig. 2

Fig. 3



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.